

#4

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re the Application of:

Hiromichi HAYASHI et al.

Serial No.: **09/892,895**

Group Art Unit: **1754**

Filed: **June 28, 2001**

For: **IN-GLAZE DECORATION RAISED DECORATED CERAMIC
ARTICLES AND TRANSCRIPTION SHEET**

CLAIM FOR PRIORITY UNDER 35 U.S.C. 119

Commissioner for Patents
Washington, D. C. 20231

October 2, 2001

Sir:

The benefit of the filing date of the following prior foreign application is hereby requested for the above-identified application, and the priority provided in 35 U.S.C. 119 is hereby claimed:

JAPAN 2000-196699, Filed June 29, 2000

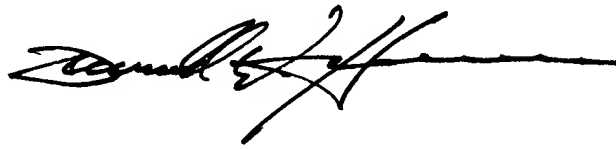
In support of this claim, the requisite certified copy of said original foreign application is filed herewith.

It is requested that the file of this application be marked to indicate that the applicant has complied with the requirements of 35 U.S.C. 119 and that the Patent and Trademark Office kindly acknowledge receipt of said certified copy.

In the event that any fees are due in connection with this paper, please charge our
Deposit Account No. 01-2340.

Respectfully submitted,

ARMSTRONG, WESTERMAN, HATTORI,
McLELAND & NAUGHTON, LLP

A handwritten signature in black ink, appearing to read "Donald W. Hanson", with a long horizontal flourish extending to the right.

Donald W. Hanson
Attorney for Applicants
Reg. No. 27,133

Atty. Docket No. 010845

1725 K Street, N.W., Suite 1000
Washington, DC 20006
Tel: (202) 659-2930
Fax: (202) 887-0357

DWH/lrj



日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2000年 6月29日

出 願 番 号

Application Number:

特願2000-196699

出 願 人

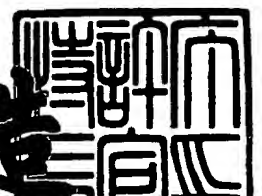
Applicant(s):

株式会社ノリタケカンパニーリミテド

2001年 6月13日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

及川耕造



【書類名】 特許願

【整理番号】 P6778NR

【提出日】 平成12年 6月29日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C04B 41/89
B44C 1/175

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県名古屋市西区則武新町三丁目1番36号 株式会社
ノリタケカンパニーリミテド内

【氏名】 林 博道

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県名古屋市西区則武新町三丁目1番36号 株式会社
ノリタケカンパニーリミテド内

【氏名】 川村 拓也

【特許出願人】

【識別番号】 000004293

【氏名又は名称】 株式会社ノリタケカンパニーリミテド

【代理人】

【識別番号】 100080816

【弁理士】

【氏名又は名称】 加藤 朝道

【電話番号】 045-476-1131

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 030362

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

特 2 0 0 0 - 1 9 6 6 9 9

【包括委任状番号】 9901717

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 イングレーズ絵付け盛装飾陶磁器及び転写紙

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

陶磁器素地層表面に施釉された釉薬層上に、無機顔料及びガラスフラックスを含む盛絵具を用いてイングレーズ絵付けした盛絵具層を有するイングレーズ絵付け盛装飾陶磁器において、

前記釉薬層と前記盛絵具層との間にガラス転移点が 4 5 0 から 5 5 0℃のガラスからなるガラス層を含み、

前記盛絵具中のガラスフラックスのガラス転移点は、5 5 0 から 7 0 0℃であること、

を特徴とするイングレーズ絵付け盛装飾陶磁器。

【請求項 2】

前記盛絵具層の厚さは、焼成後の状態で 2 0 ～ 2 5 0 μ mであることを特徴とする請求項 1 記載のイングレーズ絵付け盛装飾陶磁器。

【請求項 3】

前記ガラス層の厚さは、焼成後の状態で 0 . 1 ～ 5 0 μ mであることを特徴とする請求項 1 又は 2 記載のイングレーズ絵付け盛装飾陶磁器。

【請求項 4】

陶磁器素地の本焼温度は、1 1 0 0℃以上であることを特徴とする請求項 1 乃至 3 のいずれかに記載のイングレーズ絵付け盛装飾陶磁器。

【請求項 5】

前記盛絵具におけるガラスフラックスのガラス転移点は、前記ガラス層のガラスのガラス転移点よりも 2 0 ～ 1 5 0℃高いことを特徴とする請求項 1 乃至 4 のいずれかに記載のイングレーズ絵付け盛装飾陶磁器。

【請求項 6】

施釉した陶磁器表面にイングレーズ絵付けするためのイングレーズ絵付け用転写紙であって、

少なくとも、台紙上に形成された水溶性の接着層と、

前記接着層上の所定位置に印刷された無機顔料及びガラスフリットを含む盛絵具層と、

前記接着層と前記盛絵具層との間にガラス転移点が450から550℃のガラスからなるガラス層と、を含み、

前記盛絵具中のガラスフラックスのガラス転移点は、550から700℃であること、

を特徴とするイングレーズ絵付け用転写紙。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、無機顔料で装飾された陶磁器及びこれに用いる転写紙に関し、特に、立体感と色彩に溢れ、各種の耐久性に優れたイングレーズ絵付け技法を併用した盛のある装飾陶磁器及びこれに用いる転写紙に関する。

【0002】

【従来の技術】

無機顔料（無機絵の具）で装飾された装飾陶磁器は、断面からみると素地層、釉薬層及び絵の具層の順で一般的に構成されている。絵の具層は、装飾部とも言われ、淡色の素地層上に各種色調を発現させる無機顔料と無色透明なガラスを結合材とした混合物（洋絵の具）又は無色透明なガラスに顔料を溶かし込んだ着色ガラス粉（和絵の具）を釉薬層の上から塗布し焼成固着される。

【0003】

装飾陶磁器の絵付け装飾方法を大まかに分類すると、釉薬層（部）と絵具層（部）の位置関係により、第1にアンダーグレーズ絵付け方法（素地層、絵具層、釉薬層の順）、第2にイングレーズ絵付け方法（素地層、釉薬層中に一部又は全部沈降した絵具層、釉薬層の順）、第3にオングレーズ絵付け方法（素地層、釉薬層、絵の具層の順）に分類され各々の特徴を有する。このうちイングレーズ絵付け方法については、前記方法の中で焼成温度及び構形成態について中間的なものである。また、イングレーズ絵付け方法は、アンダーグレーズ絵付け方法の場合に比べて多種類の無機顔料が使用できるので、より豊かな色彩・模様を表現す

ることが可能である。さらに、イングレース絵付け方法は、オングレース絵付け方法と比べて焼成温度が高いので、無機顔料が釉薬層中に沈み込み、酸性やアルカリ性洗浄のようなケースにおいても化学的耐久性に富み、さらに各種洗浄時の機械的取扱いにおける摩耗や摩擦があっても絵具層の剥離や脱落など等が少ないなどの特徴を有している。

【 0 0 0 4 】

イングレース絵付け方法による装飾は、前記他の方法と比べ最近利用されだしたものであり、特に、いわゆる R H K (ローラーハースキルン) を用いて迅速に焼成した硬化陶磁器が普及している。この場合、焼成温度すなわち装飾を固着させる温度は、素地の本焼き又は締め焼き温度に近くなるとともに、その所要時間も従来のトンネル窯と比較して極端に短縮され、60～150分間で可能になっている。このように絵付けの温度が高くなったため使用できる無機顔料の種類は限定されているが、この温度になると無機顔料が陶磁器の釉薬層に溶け込み(又は沈み込み:イングレース絵付けの別称にこれからシンクイン“Sink-In”の名称がある。)、絵具層は一段と安定になる。このような従来例の一つに、特開昭58-25983号公報に記載された転写紙を利用したイングレースの絵付け装飾方法が知られており、釉薬層上の絵の具層の上にガラスフラックス層を被覆し焼成することを特徴としている。

【 0 0 0 5 】

前記各絵付け方法における焼成温度は使用する陶磁器の素地組成によって異なってくるが、例えば、ボーンチャイナのような軟質磁器はアンダーグレース絵付けでは1100℃前後、イングレース絵付けでは約900℃前後、さらに、オングレース絵付けでは約750℃前後が比較的多く用いられている。一方、ホテルチャイナのような硬質磁器では同様にそれぞれ約1400℃、1250℃、820℃前後のようである。また、セミビトリファイドチャイナに分類される硬質陶器も同様に特有な焼成温度を有する。

【 0 0 0 6 】

【発明が解決しようとする課題】

前記のようにイングレース絵付けによる陶磁器の装飾は色彩や耐久性の点で多

くの優れた特徴を有するが、このイングレース絵付けで形成された装飾模様は平面的であり立体感に乏しいものである。

【0007】

また、陶磁器表面上に立体感のあるレリーフ模様を形成する方法には湿った生素地や乾燥生素地を彫刻刀等で加工したり、成型時の石膏型に予め凹部を形成しこの型に泥將を流し込んで生素地表面に対応する凸型を形成する手法があるが、繊細な凹型の石膏型の製作が難しく、特に、石膏型の凹面の摩耗が激しく一度に多くの形成個数が確保できないという問題がある。

【0008】

さらに、この凸部を形成した素地は800℃前後で仮焼された後、この上から施釉、次いで本焼成されるが、凸部の施釉厚みは焼成前に比べて薄くなり、一方で隣接する凹部の施釉は厚くなる傾向があり、得られた施釉陶磁器の装飾模様は鋭い境界が得られ難く、鈍いものになってしまう。

【0009】

一方、同様の目的で本焼き後の平滑な施釉面に厚く絵具層を盛るいわゆる盛の技法が知られており、従来から手工的な特殊技法としてイッチン盛、白盛、色盛等の名称で知られ利用されてきたが、このような手工的技法では高度の技能を要求されるので、最近ではスクリーン印刷による絵の具の厚盛りを転写紙に適用する事が試みられている。この点、特開平5-301496号公報では絵の具層（絵付け材層）を転写台紙上に200～350 μ mの手彫型紙を利用して厚みのある印刷を多数回繰り返して行い、次いでこの転写紙をタイル素地表面に貼着し700℃～800℃の温度で上絵付け（オングレース絵付け）する方法が開示されている。また、通常の絵付けに常用されるスクリーン印刷法では素地の上の直接印刷又は転写紙を使う間接絵付けでの絵の具層の厚みは通常5～40 μ m程度であるが、厚盛では焼成前で50～500 μ mの印刷厚みのものが試験的に得られている。所望の厚みは転写台紙の上に絵の具ペーストを数回～十数回の印刷を乾燥工程の間に入れて行い、この厚みを確保している。次いでこの転写紙を水に浸し施釉済陶磁器表面にスライドさせて絵の具層を載置し、乾燥、焼成されてこの絵の具層が焼き付け固着される。焼成後の絵の具層の厚みは数十 μ m～100 μ m

m程度になるが、厚くなるほど各種の欠陥が発生し歩留まりが低下する。

【 0 0 1 0 】

しかしながら、この手の厚盛技法はオングレース絵付け（上絵技法）に限られ、製造された装飾陶磁器は厚みのある盛（絵の具層）が得られ立体感溢れる装飾体であるが、オングレース絵付けに帰因する比較的低い焼成温度による絵の具層の耐摩耗性や耐食性が未だ十分ではない。

【 0 0 1 1 】

また、陶磁器施釉面上に厚盛された絵の具層をそのままオングレース絵付けの焼成温度に上げて目的とする諸特性は単純に得られず焼成後の装飾陶磁器の表面の装飾（絵の具層）部に模様のキレやチヂレ（装飾着色部の抜けで有り釉薬層が上から見える）などの欠陥が発生し満足出来る製品が得られていない（図 4 ～ 6 参照）。

【 0 0 1 2 】

特開昭 5 7 - 1 2 3 8 7 6 号はイングレース絵付けによるレリーフ模様を形成する陶磁器の装飾方法を開示し、レリーフ形成のために化学的エッチングの使用を述べているが、これは焼成後の装飾陶磁器の表面の装飾（絵の具層）部に模様のキレやチヂレなどの欠陥の発生を防止するものではない。

【 0 0 1 3 】

本発明の第 1 の目的は、従来のオングレース絵付け技法に適用されている厚盛技法を遥かに高い焼成温度のイングレース絵付け法に応用して立体感に優れた装飾陶磁器及び転写紙を提供することである。

【 0 0 1 4 】

本発明の第 2 の目的は、耐摩耗性や耐食性にも格段に改善された装飾陶磁器及び転写紙を提供することである。

【 0 0 1 5 】

【課題を解決するための手段】

本発明の第 1 の視点においては、陶磁器素地層表面に施釉された釉薬層上に、無機顔料及びガラスフラックスを含む盛絵具を用いてイングレース絵付けした盛絵具層を有するイングレース絵付け装飾陶磁器において、前記釉薬層と前記盛

絵具層との間にガラス転移点が450から550℃のガラスからなるガラス層を含み、前記盛絵具中のガラスフラックスのガラス転移点は、550から700℃であることを特徴とする。

【0016】

また、前記イングレーズ絵付け盛装飾陶磁器において、前記盛絵具中のガラスフラックスのガラス転移点は、570℃から680℃であることが好ましく、より好ましくは600℃～660℃である。

【0017】

また、前記イングレーズ絵付け盛装飾陶磁器において、前記ガラス層のガラスのガラス転移点は、470℃～530℃であることが好ましく、より好ましくは490℃～520℃である。

【0018】

本発明の第2の視点においては、前記イングレーズ絵付け盛装飾陶磁器において、前記盛絵具層の厚さは、焼成後の状態で20～250 μ mであることを特徴とする。

【0019】

また、前記イングレーズ絵付け盛装飾陶磁器において、前記盛絵具層の厚さは、焼成後の状態で50～200 μ mが好ましく、より好ましくは80～150 μ mである。

【0020】

また、前記イングレーズ絵付け盛装飾陶磁器において、前記盛絵具中のガラスフラックスは、鉛を含まないことが好ましい。

【0021】

本発明の第3の視点においては、前記イングレーズ絵付け盛装飾陶磁器において、前記ガラス層の厚さは、焼成後の状態で0.1～50 μ mであることを特徴とする。

【0022】

また、前記イングレーズ絵付け盛装飾陶磁器において、前記ガラス層の厚さは、焼成後の状態で1～40 μ mであることが好ましく、より好ましくは3～30

μm であり、さらに好ましくは $5\sim 20\mu\text{m}$ である。

【0023】

本発明の第4の視点においては、前記イングレーズ絵付け盛装飾陶磁器において、陶磁器素地の本焼温度は、 1100°C 以上であることを特徴とする。

【0024】

本発明の第5の視点においては、前記イングレーズ絵付け盛装飾陶磁器において、前記盛絵具におけるガラスフラックスのガラス転移点は、前記ガラス層のガラスのガラス転移点よりも $20\sim 150^{\circ}\text{C}$ 高いことを特徴とする。

【0025】

また、前記イングレーズ絵付け盛装飾陶磁器において、 100°C 以内が好ましく、より好ましくは 75°C 以内である。

【0026】

本発明の第6の視点においては、施釉した陶磁器表面にイングレーズ絵付けするためのイングレーズ絵付け用転写紙であって、少なくとも、台紙上に形成された水溶性の接着層と、前記接着層上の所定位置に印刷された無機顔料及びガラスフリットを含む盛絵具層と、前記接着層と前記盛絵具層との間にガラス転移点が 450 から 550°C のガラスからなるガラス層と、を含み、前記盛絵具中のガラスフラックスのガラス転移点は、 550 から 700°C であることを特徴とする。

【0027】

【発明の実施の形態】

本発明の一形態について説明する。図1は、本発明の一形態に係るイングレーズ絵付け盛装飾陶磁器を模式的に示した部分断面図であり、(A)は焼成前、(B)は焼成後である。イングレーズ絵付け技法（高温釉上技法とも称する）による盛装飾陶磁器は、絵具層10と、ガラス層20と、釉薬層30と、陶磁器素地層40と、の順で少なくとも構成されている。

【0028】

まず、絵具層10について説明する。絵具層10は、外側から見て立体感と色彩感を発現する厚みのある層であり、ガラス層20上に有し、通常、無色透明なガラスフラックスと、耐熱性に優れた有色の無機顔料と、から構成される。

【0029】

絵具層10に用いるガラスフラックスは、所定の酸化物から成り、所望のガラス組成になるように必要化学成分が決めらる。決められた各化学成分を含有する酸化物、炭酸塩、硝酸塩、複合酸化物等の工業製品、試薬或いはカオリン、各種長石などの天然原料などが出発原料として適時選択され調合される。この調合物を乾式又は湿式のボールミル等の混合機で粉碎工程を兼ねながら十分均一になるように数時間から数十時間混合する。次いで、この混合物を湿式の場合は乾燥機に移し十分に乾燥した後、所定の温度に保持した炉にこの乾燥混合物を耐火性の坩堝、例えば、アルミナ、シャモット、耐火粘土、白金製等の中に充填して投入する。均質なガラスを形成するためには高い温度が望ましいが、あまり高いと坩堝がこの溶融したガラスに侵食されたり、構成成分の蒸発揮散が顕著になり溶解ガラスの化学組成が大幅に変化する恐れがあるため、一般には1200℃から1400℃の溶融温度が選択される。均質に溶融しガラス化した溶融物を素早く水中に投下し急冷することにより均質なガラス塊を得る。このガラス塊をボールミル等で平均粒径数 μm になるほどに微粉碎し、無機顔料を接着する結合材料（ガラスフラックス）とする。この粉碎工程で同じに粗い無機顔料を添加しても良く、この場合粉碎と混合が同時に達成できる。ガラスフラックスの化学組成は、特に限定がないが、一般の酸化物組成 SiO_2 、 Al_2O_3 、 B_2O_3 、 P_2O_5 、 CaO 、 MgO 、 BaO 、 ZnO 、 PbO 、 Na_2O 、 K_2O 、 Li_2O その他必要に応じて他の酸化物を含むが、好ましくは鉛成分（ PbO ）を含有しない無鉛ガラス組成である。

【0030】

絵具層10に用いる無機顔料は、発色要素であり、窯業分野で従来から一般に利用されている顔料である。無機顔料の名称で示せばトルコ青、レモン黄、マロン、セレン赤、円子、ピンク赤、バナジウム黄、海碧、紺青などが挙げられ、化合物の形態で示すなら酸化コバルト、酸化鉄、酸化銅、酸化マンガン、酸化クロム、酸化ニッケル、酸化スズ等およびそれらの複合酸化物が良く利用されている。

【0031】

無機顔料は、ガラスフラックスと混合されて絵の具と言われるが、この混合工程は各々を別に微粉化した後にこれらを機械的に混合した物でも或いは無機顔料とガラスフラックスを予め十分に粉碎微粒化して混合した物でもよい。次いで、この混合物を加熱、例えば、 $600^{\circ}\text{C} \sim 700^{\circ}\text{C}$ にて1～数時間保持し焼結した後、急冷して焼結物を再度所望の粒度になるまで微粉碎する。このような処理がなされた絵の具は、無機顔料とガラスフラックスが一体固結化しているので、後の工程で成分の分離などのトラブルが避けられる。無機顔料とガラスフラックスの構成比は、ガラスフラックス100重量部（以下単に部と記す）に対し無機顔料0.5～100部、好ましくは1～30部、より好ましくは2～15部であり、使用される無機顔料の発色の強さによって適宜使い分けられる。

【0032】

絵具層10で用いられるガラスフラックスの特徴的事項は、このガラスフラックスを定義する物理的特性の1種であるガラス転移点が $550^{\circ}\text{C} \sim 700^{\circ}\text{C}$ の範囲にあることである。ガラスの転移点の測定は、十分に歪み取りされた徐冷ガラス試料を一定の速度で加熱しながらその伸びを求め、温度(t)と伸び($\Delta l/l$)の関係をグラフに示し、その図から求められる。この図を図2に示す。図2は、ガラス転移点及びガラス軟化点の測定方法に係るグラフである。この図は、一般に常温からある温度までの範囲ではほぼ直線的であるが、これ以上の高温域になると直線を離れる温度付近からそれまでの伸びの数倍の伸びを示すようになる。この臨界温度を転移点(T_g)と定義する。転移点より高温に加熱されるとガラスは弾性的性質を失って明確な粘性流動を示すようになり、自重及びそれに架かる加重によって軟化収縮し始める。この温度を軟化点、別名屈服点(M_g)とも言う（窯業工学ハンドブック 窯業協会編技報堂出版 p、924 1982年6月 第2版）。

【0033】

絵具層10で用いられるガラスフラックスのガラス転移点は、無機顔料を含んだ形態すなわち絵の具として求めることが厳密には正確であるが、無機顔料の含有量が20部以下であるならば実際の適用においてほぼガラスフラックス自身の転移点と見なしても問題ないので、本発明では断らない限りガラスフラックス自

身の転移点で示す。ガラス転移点が 550°C 未満では、イングレーズ絵付け温度に比較してガラスフラックスの軟化点(M_g)が低すぎるので、この温度では陶磁器素地上にある釉薬層の上に立体的な盛絵の具層が形成できず形状が流動流失してしまう恐れがある。一方、 700°C を越えるガラス転移点のガラスフラックスでは、前記のイングレーズ絵付け温度を高くする必要が生じる。このためこの温度を超えるときは前記素地上の釉薬層が再度融けだしたり、ガラスフラックスと反応してそのガラス転移点の温度等の諸物性が大きく変化させてしまう。よって、ガラスフラックスのガラス転移点は好ましくは $580^{\circ}\text{C}\sim 680^{\circ}\text{C}$ であり、より好ましくは $600^{\circ}\text{C}\sim 670^{\circ}\text{C}$ である。ガラス転移点が約 600°C 前後にあると好ましい。イングレーズ絵付け温度は約 $1100^{\circ}\text{C}\sim 1250^{\circ}\text{C}$ の範囲にあり、この温度範囲では絵具層が釉薬層の中に十分沈み込むことができ、得られた装飾陶磁器は耐摩耗性や耐食性に優れた物になる。

【0034】

絵具層10の厚盛は従来からの技法であるイッチン盛や色盛等の手工業的技法でも可能であるが、好ましくはスクリーン印刷法を利用することが望ましい。スクリーン印刷法でもいわゆる転写紙法が好ましく、台紙の上に所定の模様を有する印刷版を変えながら又スクリーン印刷を何回も重ね刷りすることにより $250\mu\text{m}$ 以上の乾燥厚みを持つ多色模様が得られる。また、略平坦部を有する陶磁器、例えば、タイルや平皿では転写紙を使用することなしに直接この上からスクリーン印刷を行い所望の厚みの模様を得ることができる。焼成後の盛の厚みは印刷乾燥厚みの約 $1/2\sim 2/3$ に減少するが $50\mu\text{m}$ 以上が好ましい。 $50\mu\text{m}$ 未満では目的とする立体感溢れた模様が得られ難い。通常は $50\sim 250\mu\text{m}$ 程度が好ましくこれ以上の厚みであっても良い。ガラスフラックスの熱膨張係数は釉

薬層の熱膨張係数と関連し、好ましいのはこの差が約 $0.001\sim 0.002$ 以内である。

薄い厚みであり、上記の絵具層 1 0 と釉薬層 3 0 の間で密接して存在する。

【 0 0 3 6 】

このガラス層 2 0 を構成しているガラスのガラス転移点は、 $450^{\circ}\text{C} \sim 550^{\circ}\text{C}$ の範囲にある。ガラス転移点が 450°C 未満のガラスは一般に耐久性におとり食器材料には適さない。一方、 550°C を越えると、前記絵付け温度で未だ粘土が高く流動性が少ないため、やはり目的の効果が得られない。このガラス層のガラス転移点は好ましくは $470^{\circ}\text{C} \sim 530^{\circ}\text{C}$ ある。

【 0 0 3 7 】

ガラス層 2 0 の厚みは、限定が無く薄い方が好ましく、昇温時に上部に密接して存在する厚い絵の具層が焼結収縮する際に一種のコロ或いは緩衝層の作用があればよい。下限値はガラス層の形成方法から焼成後で通常 $0.1 \sim 5 \mu\text{m}$ 、上限は同様に $30 \mu\text{m}$ であり、これより上では意味が無く、好ましくは $2 \sim 15 \mu\text{m}$ の厚みである。

【 0 0 3 8 】

ガラス層 2 0 のガラスについては、通常のガラスで良く、好ましくは前記ガラスフラックスと同様、無鉛ガラスである。ガラス層のガラス組成については、特に限定はなく一般の低軟化点（低転移点）ガラスが好ましい。この時ガラスの熱膨張係数は冷却時での釉薬層とさらに絵具層とのストレス（歪み）問題を考慮するならば約 $4 \sim 9 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ の範囲が好ましく、さらには各々の熱膨張差が $1 \sim 2 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ の範囲内が好ましい。しかしながらこのガラス層の厚みが薄ければ薄いほど熱膨張係数の影響は無視できる。

【 0 0 3 9 】

次に、陶磁器素地層 4 0 について説明する。本発明に適する陶磁器素地層 4 0 となる陶磁器に限定はないが、好ましくはホテルやレストランで賞揚される硬質磁器に適用するとその効果が顕著に発現する。この種の磁器は、カオリン 4 0 ～ 6 0 重量部、石英 2 5 ～ 4 0 重量部、長石 2 0 ～ 3 0 重量部の原料組成からなる。製法については、生成形物を乾燥し、次いで $600^{\circ}\text{C} \sim 900^{\circ}\text{C}$ の温度で素焼

～2 wt %、 MgO : 0.1～1 wt %、 K_2O : 2～5 wt %、 Na_2O : 0.5～3 wt % その他 Fe_2O_3 、 TiO_2 が挙げられる。

【0040】

次に、釉薬層 30 について説明する。釉薬層 30 となる釉薬は、前記陶磁器素地に適合するものが適宜選択され、本焼きの温度によって、例えば、SK5～14 番では、 RO (塩基性成分)、0.3～1.2 Al_2O_3 、3～9 SiO_2 (ゼーゲル式) で表される調合が選ばれる。釉薬層の熱膨張係数は平均 $3\sim6\times 10^{-6}K^{-1}$ 程度であり、素地部の熱膨張係数に比して若干低い物が使用され、本発明に関して言えば、前記ガラス層のガラスや前記絵具層のガラスフラックスの熱膨張係数よりも高く、ガラス転移点も好ましくは $50^{\circ}C$ 以上高いことが好ましい。

【0041】

次に、陶磁器の装飾方法について説明する。一般的には盛装飾の方法は、施釉した (焼成済み又は未焼成) 陶磁器表面に直接絵筆などで絵付けを行う素描や盛が知られているが、工業的な観点からは前記と同様、転写紙を利用する方法が好ましい。

【0042】

転写紙は通常の窯業分野では (1) 台紙、(2) 剥離層 (水溶性樹脂、でんぷん層)、(3) ノリ (接着) 層、(4) 絵具層、(5) オーバーコート層より成る。本発明では、この構成に加えさらに (3) ノリ層と (4) 絵具層の間に厚み $0.1\sim 30\mu m$ 、好ましくは $1\sim 20\mu m$ の上記ガラス転移点を有するガラス層を挿入することである。絵具層の厚みも $50\mu m$ 以上好ましくは $100\mu m$ 以上より好ましくは $200\mu m$ 以上である。このような厚みを得るには印刷スクリーンの目開きが粗い方が印刷の回転数が少なくて済み有利であるが、得られる模様が粗になり精緻なものには適用できない。この場合は、多数回の印刷、例えば、100メッシュのスクリーンを用いた場合 10 回以上の繰り返し印刷が要求される。

【0043】

ガラス粉末や絵の具粉末を磁器素地や台紙上に印刷するとき、ペースト状にし、乾燥後の保形性を確保するために有機の樹脂が添加される。この樹脂はビヒク

ルとも呼ばれアクリル樹脂、セルロース樹脂、ブチラール樹脂、ビニール系樹脂、アルキッド樹脂など或いはこれらの混合物や共重合体が適宜選択される。本発明ではアクリル樹脂が好ましく、さらに昇温時での樹脂分解特性も考慮される。盛装飾用焼成ではRHKのような短時間の迅速焼成が多くの場合に利用されるので、この樹脂の燃え抜け特性が早すぎると絵具層中に切れやチヂレ等の欠陥が発生しやすくなる。このため樹脂の選択は空気中で昇温速度10℃/分の熱重量分析(TG-DTA)にて測定した場合、残り5~10wt%400℃以上で存在し、550℃以上で実質的にゼロとなる樹脂が好ましい。400℃以上で5wt%未満の残存ではチヂレがなお発生する恐れがあり、400℃以上で10wt%を越えると樹脂分解残留分が炭素として残り、焼成後の黒色や斑点や発泡の原因となりやすい傾向にある。

【0044】

以上のように、本発明の形態に係る装飾陶磁器では、少なくとも施釉層、薄いガラス層、盛絵具層の3層をこの順番にて成形され、さらに前記ガラス層のガラス転移点は盛絵具層のガラス転移点と同じか又は低くなるように構成されている。印刷し乾燥された盛装飾部層を有する陶磁器は窯の中に入れられ1100~1250℃程度の温度で絵付け焼成される。温度が300℃~600℃の間ではまず印刷等に結合材として使用した樹脂などの有害物が燃え去り、続いて昇温されるとまずガラス転移点の一番低いガラス層を構成しているガラスが軟化し流動可能になる。この時、絵の具層すなわち過半を占めるガラスフラックスのガラス転移点は前記ガラス層のガラス転移点より高いので、まずこのガラスフラックス粉が焼結を始め盛絵の具層の全体が収縮を始めるが、軟化流動したガラス層が下部に存在するので一種の緩衝層の働きをするものと考えられ、これにより焼結収縮が無理なく絵の具層全体で均一になる。一方、前記ガラス層が無く施釉層に直接絵の具を設ける手法では絵具層の焼結の際に下部にある施釉層が軟化流動しないので下部が束縛されて焼結収縮が不均一になり、装飾部のキレやチヂレが発生するものと推定される。

【0045】

【実施例】

本発明の実施例について説明する。本実施例に係る装飾陶磁器は、陶磁器素地と、釉薬素地と、ガラスと、絵具と、からなる。

【 0 0 4 6 】

まず、第 1 の陶磁器素地（加飾用）としては、一般の硬質磁器であるホテルチャイナ素地を用いた。この素地の原料としてカオリン 3 5 重量部、ボールクレー 7 重量部、長石 2 2 重量部、フリント 3 5 重量部、炭酸カルシウム 1 . 2 重量部を各々秤量し、混合、ボールミル湿式粉碎した後成形した。成形物を乾燥し 7 0 0 ° C の温度で素焼きした。

【 0 0 4 7 】

次に、前記第 1 の陶磁器素地について使用した釉薬の原料組成は、カオリン：1 3 重量％、長石：4 2 ％、石英：2 7 ％、石灰：1 8 ％の生釉である。この釉薬を前記第 1 の陶磁器素地上に塗布して 1 3 0 0 ° C で本焼きした。この施釉済本焼き品を盛装飾用の陶磁器素地とした。

【 0 0 4 8 】

また、第 2 の陶磁器素地（盛装飾用）としては、高火度磁器、すなわち硬質磁器と言われる素地を用いた。この素地の原料として陶石：4 0 w t %、カオリン：3 0 w t %、蛙目粘土：1 5 w t %、長石：1 0 w t %、珪石：5 w t % を秤量し、水を加えてボールミルで湿式粉碎混合し、泥漿を作成した。この泥漿を石膏型に鋳込み 1 0 0 角厚み 5 m m の板状生成形体を得、これを乾燥し次いで 9 3 0 ° C で焼成し素焼き素地を得た。

【 0 0 4 9 】

別に準備した生釉薬（珪石：4 0 w t %、長石：3 5 w t %、仮焼カオリン：1 5 w t %、仮焼タルク：5 w t %、ドロマイト：5 w t %）を前記第 2 の陶磁器素地に施釉し、1 3 5 0 ° C （S K 1 2 番）4 0 時間の本焼き焼成を行った。この本焼き品の釉薬層の熱膨張係数は $4 . 7 \times 1 0^{-6} \text{K}^{-1}$ であり、また、この釉薬層のガラス転移点は約 7 5 0 ° C であった。この施釉済本焼き品を盛装飾用の陶磁器素地とした。

【 0 0 5 0 】

次に、盛装飾は次のよう手順に行った。前記施釉素地の上からガラス層を形成

するため手刷りのスクリーン印刷機でアクリル系の樹脂を含むビヒクル：0.6重量部と透明ガラス粉（ SiO_2 ：52wt%、 Al_2O_3 ：4wt%、 B_2O_3 ：14wt%、 CaO ：3wt%、 Li_2O ：14wt%、 Na_2O ：7wt%、 BaO ：3wt%、その他：残（ SiO_2 等）、平均粒径： $5.0\mu\text{m}$ ガラス転移点： 490°C 、熱膨張係数： $8.67\times 10^{-6}\text{K}^{-1}$ ）1重量部とからなるペーストを印刷し、乾燥後に印刷厚み $30\mu\text{m}$ のガラス層を得た。次に、このガラス層の上から絵具層として同一のビヒクル、重量比の絵の具粉（ガラスフラックス97重量部、組成； SiO_2 ：63wt%、 Al_2O_3 ：9wt%、 B_2O_3 ：3wt%、 CaO ：10wt%、 Li_2O ：3wt%、 Na_2O ：2wt%、 K_2O ：5wt%、 BaO ：1wt%、その他：残（ SiO_2 等）、平均粒径： $5.5\mu\text{m}$ 、ガラス転移点： 660°C 、熱膨張係数： $6.7\times 10^{-6}\text{K}^{-1}$ ／無機顔料3重量部、酸化コバルト）ペーストを70メシュのスクリーン版で5回印刷を重ね、乾燥厚み $300\mu\text{m}$ を得た。これをローラーハースキルンにて酸化雰囲気、最高温度 1240°C サイクル150分でイングレーズ絵付け焼成をした。焼成後の装飾面は盛の厚みが約 $200\mu\text{m}$ の高さが得られた。

【0051】

イングレーズ絵付け焼成後の盛絵の具、すなわちこの場合青色（酸化コバルト）の模様が均一に着色され、釉薬層が小さな白色斑点状としてそのまま残ったように見えるチズレ等の欠陥は無かった（図3参照）。

【0052】

次に、実施例2について説明する。盛絵の具用のガラスフラックスはガラス転移点 700°C 、印刷の乾燥厚み $150\mu\text{m}$ である。ガラス層のガラスはガラス転移点 520°C 、乾燥厚み $15\mu\text{m}$ である。他の条件は、実施例1と同じ条件で行った。得られたイングレーズ装飾磁器の盛厚みは $100\mu\text{m}$ 有り、絵具層にはチズレはなく均一な着色が得られた。

【0053】

次に、実施例3について説明する。乾燥後の印刷厚み $200\mu\text{m}$ の白色の盛絵の具（無機顔料10重量部、 ZrSiO_4 ／ガラスフラックス90重量部、組成 SiO_2 ：58wt%、 Al_2O_3 ：10wt%、 B_2O_3 ：4wt%、 ZnO ：8

wt %、CaO+MgO: 4 wt %、 $\text{Li}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$: 5 wt %、平均粒径: $4.8\ \mu\text{m}$ 、ガラス転移点: 550°C 、熱膨張係数: $5.7 \times 10^{-6}\text{K}^{-1}$) 層と、乾燥後の印刷厚み $15\ \mu\text{m}$ のガラス (ガラス組成 SiO_2 : 55 wt %、 Al_2O_3 : 8 wt %、 B_2O_3 : 24 wt %、 ZrO_2 : 4 wt %、 $\text{Li}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$: 8 wt %、平均粒径: $4.5\ \mu\text{m}$ 、ガラス転移点: 520°C 、熱膨張係数: $7.2 \times 10^{-6}\text{K}^{-1}$) 層に形成し、 1220°C の温度で焼成した (他の条件は実施例 1 と同じ条件)。盛厚みは $130\ \mu\text{m}$ が得られ、このイングレーズ装飾磁器にもチヂレはなかった。

【0054】

実施例 4: 磁器素地にカオリン: 47 wt %、珪石: 23 wt %、長石: 30 wt % の原料を調合しこれに釉薬組成としてゼーゲル式で、

K_2O : 0.18

Na_2O : 0.08

CaO : 0.27

MgO : 0.43

ZnO : 0.05

Al_2O_3 : 0.73

SiO_2 : 5.5

の泥漿物を施釉し、 1290°C (SK-10 番) で本焼きした。この時の磁器素地の熱膨張係数は、 $5.0 \times 10^{-6}\text{K}^{-1}$ であった。釉薬の熱膨張係数は、 $4.7 \times 10^{-6}\text{K}^{-1}$ であり、そのガラス軟化点は約 770°C であった。盛絵の具は、化学組成として SiO_2 : 66 wt %、 Al_2O_3 : 10 wt %、 ZnO : 3.3 wt %、 CaO : 12 wt %、 MgO : 2.2 wt %、 $\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$: 6.5 wt %、ガラス転移点 700°C のガラスフラックス 94 重量部と、青色の無機顔料である酸化コバルト 6 重量部の混合物からなり、通常の有機溶剤と樹脂でペースト化しガラス層の上から複数回スクリーン印刷し乾燥厚み $500\ \mu\text{m}$ の絵具層を得た。

【0055】

この施釉した磁器素地の上に薄いガラス層を形成するために、ガラスの化学組

成が SiO_2 : 51 wt %, Al_2O_3 : 6.5 wt %, B_2O_3 : 16 wt %, ZnO : 4.0 wt %, ZrO_2 : 6 wt %, $\text{CaO} + \text{MgO}$: 4.5 wt %, $\text{Li}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O}$: 12 wt % でガラス軟化点が 470°C のガラス粉末をスクリーン印刷し、乾燥後の厚み $10\ \mu\text{m}$ のガラス層を得た。続いて同一のパターンでこの上から盛装飾部を構成する盛絵具層を形成する。

【 0 0 5 6 】

次いで、これを 1240°C の酸化性雰囲気中で 120 分 RHK 焼成し、イングレース絵付けによる盛りの高さが $250\ \mu\text{m}$ の装飾磁器を得た。装飾部は全体が均一な青色に着色され目視や低倍率の拡大ではチヂレ等の欠陥は認められなかった。

【 0 0 5 7 】

次に、前記実施例と比較例との対比について説明する。

【 0 0 5 8 】

比較例 1 について説明する。比較例 1 では、ガラス層のみ無くして他は全て実施例 1 の条件と同一でイングレース絵付けの盛装飾を行った（図 4 参照）。焼成により盛絵具層 110 が釉薬層 130 にイングレースし、冷却の際、盛絵具層 110 の下部が釉薬層 130 に固定されるとともに、釉薬層 130 の不均一な収縮の作用を受けて、盛絵具層 110 の表面から切れ 112 ができた。図 5 は、この比較例の焼成後における盛装飾部表面の様子を示した部分拡大写真であるが、得られた陶磁器の青色（酸化コバルト）の装飾（盛絵具部分 111）には素地自身の色（釉薬部分 131）と考えられる白色の小さな斑点（チヂレ 150）が多数認められた。

【 0 0 5 9 】

比較例 2 について説明する。比較例 2 では、ガラス層が無い以外は実施例 3 と同じ条件で焼成した。盛絵具装飾部には白色の斑点が少数であるが存在していた。

【 0 0 6 0 】

比較例 3 について説明する。比較例 3 では、ガラス層にガラス転移点が 560°C のガラスを用いるとともに、盛絵具層にガラス転移点が 540°C の盛絵具を用

いて、他は実施例 1 と同じ条件で焼成した。得られた盛装飾磁器にはチヂレが発生していた。

【 0 0 6 1 】

比較例 4 について説明する。比較例 4 では、ガラス転移点が 480°C の絵具層を用いて、ガラス層を設けずに高さ $200\mu\text{m}$ の盛を形成し、これを実施例 4 の陶磁器素地調合及び R H K 焼成と同様な条件で実施した。この場合、盛絵具層は流動して広がり、その厚みは $100\mu\text{m}$ 以下に減少してしまった（図 6 参照）。

【 0 0 6 2 】

【発明の効果】

本発明によれば、装飾は 1100°C 以上の高温で焼成するため無機顔料が一部釉薬層に沈み込み（イングレーズ絵付け法）、さらにガラスフラックスとも強固に結合されるため、 $800^{\circ}\text{C}\sim 900^{\circ}\text{C}$ にて焼成される上絵付け法に比較して耐摩耗性や耐食性などの諸性状を改善することができる。

【 0 0 6 3 】

また、盛りが高く強固にな立体感溢れる模様を形成することができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

本発明の一形態に係るイングレーズ絵付け盛装飾陶磁器を模式的に示した部分断面図であり、（A）は焼成前、（B）は焼成後である。

【図 2】

ガラス転移点及びガラス軟化点の測定方法に係るグラフである。

【図 3】

面の様子を示した部分拡大写真である。

【図 6】

比較例 4 に係るイングレース絵付け盛装飾陶磁器を模式的に示した部分断面図であり、(A) は焼成前、(B) は焼成後である。

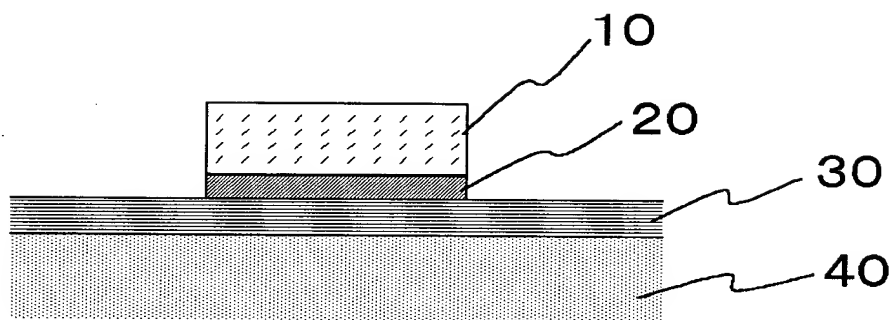
【符号の説明】

- 1 0 盛絵具層
- 1 1 盛絵具部分
- 2 0 ガラス層
- 3 0 釉薬層
- 3 1 釉薬部分
- 4 0 陶磁器素地層
- 1 1 0、1 1 3 盛絵具層
- 1 1 1 盛絵具部分
- 1 1 2 切れ
- 1 3 0 釉薬層
- 1 3 1 釉薬部分
- 1 4 0 陶磁器素地層
- 1 5 0 チヂレ

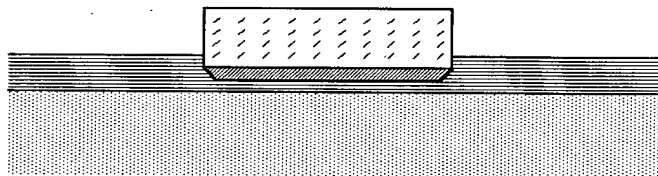
【書類名】 図面

【図 1】

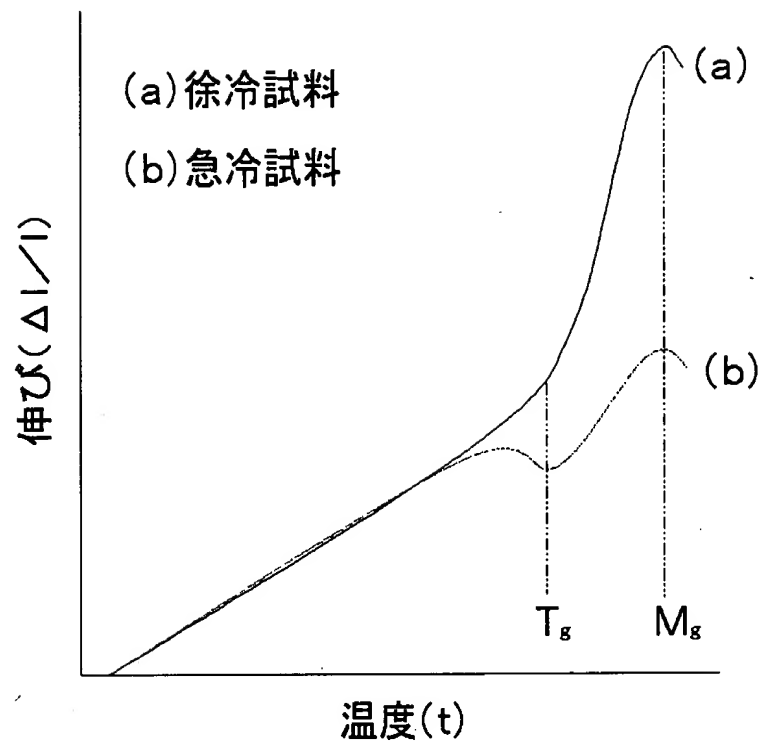
(A)



(B)



【図2】

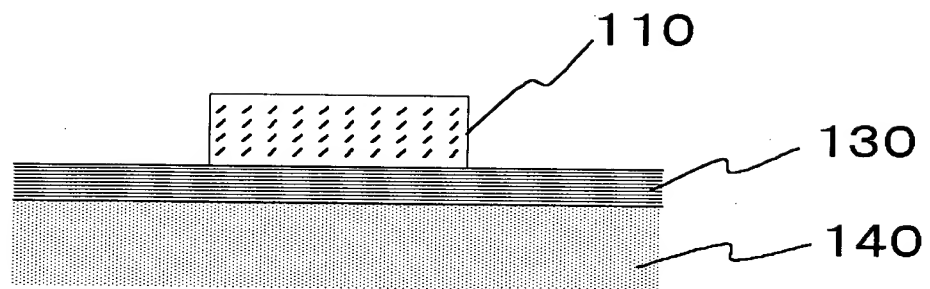


【図3】

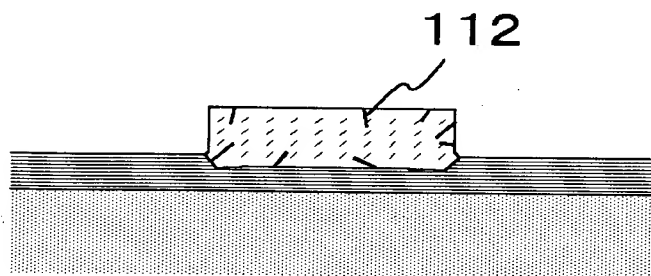


【図4】

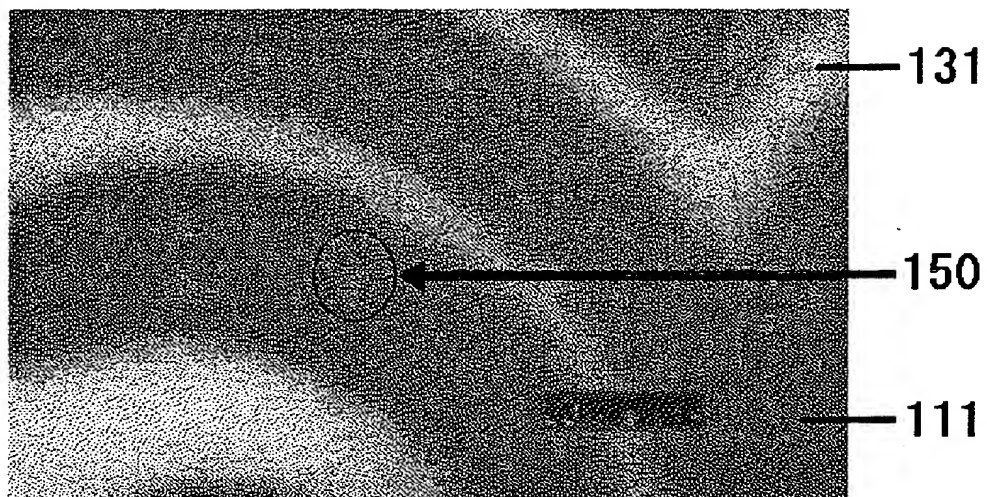
(A)



(B)

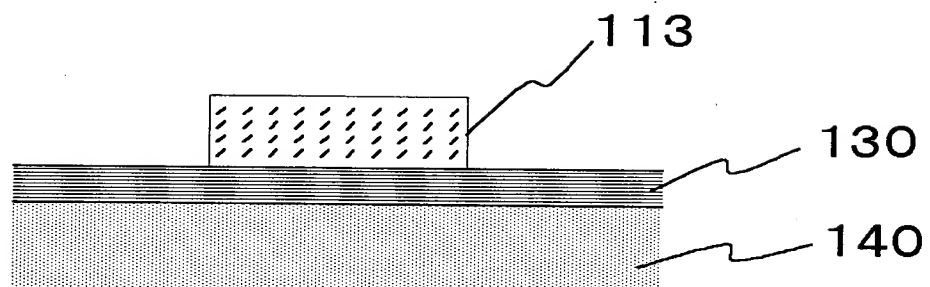


【図 5】

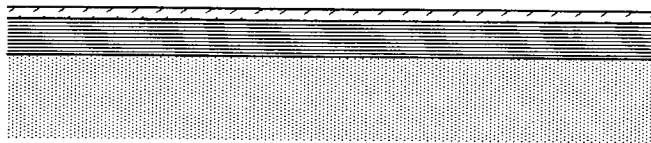


【図 6】

(A)



(B)



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】

立体感に優れた装飾陶磁器及び転写紙を提供すること。

【解決手段】

陶磁器素地層表面に施釉された釉薬層上に、無機顔料及びガラスフラックスを含む盛絵具を用いてイングレーズ絵付けした盛絵具層を有するイングレーズ絵付け盛装飾陶磁器において、前記釉薬層と前記盛絵具層との間にガラス転移点が450から550℃のガラスからなるガラス層を含み、前記盛絵具中のガラスフラックスのガラス転移点は、550から700℃であることを特徴とする。

【選択図】

図 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000004293]

1. 変更年月日 1990年 8月29日

[変更理由] 新規登録

住 所 愛知県名古屋市西区則武新町3丁目1番36号
氏 名 株式会社ノリタケカンパニーリミテド